

22883

(129)

Liv.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173108

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/84		9279-4H		
B 4 1 M 5/30			B 4 1 M 5/ 18	1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-141478	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成6年(1994)6月23日	(72) 発明者	山田 尚郎 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-266492	(72) 発明者	東 俊作 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)10月25日	(72) 発明者	岩倉 謙 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真 フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを使用した記録材料

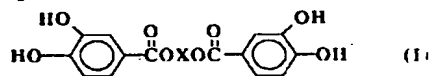
(57) 【要約】

【目的】 記録材料用電子受容性化合物として有用な  
3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれ  
を使用した耐性の優れた記録材料を提供する。

【構成】 下記一般式 (I) で表される 3, 4-ジヒドロ  
キシ安息香酸エステル誘導体及びそれを使用した記録  
材料。

一般式 (I)

【化1】



式中 X は、炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基または炭素数  
8 ~ 20 のアラルキレン基を表す。

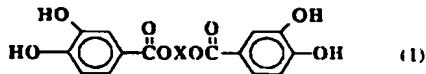
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体。

一般式(1)

【化1】

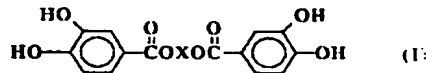


式中Xは、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数8～20のアラルキレン基を表す。

【請求項2】 電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式(1)で表される3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用することを特徴とする記録材料。

一般式(1)

【化2】



式中Xは、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数8～20のアラルキレン基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録材料用電子受容性化合物として有用な3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びそれを用いた記録材料に関し、発色性に優れ、更に画像部の保存安定性に優れた記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】電子供与性無色染料と電子受容性化合物を使用した記録材料は、感圧紙、感熱紙、感光感圧紙、通電感熱記録紙、感熱転写紙としてすでに良く知られている。例えば英国特許2140449号、米国特許4480052号、同4436920号、特公昭60-23992号、特開昭57-179836号、同60-123556号、同60-123557号等に詳しい。

【0003】記録材料として、近年(1)発色濃度及び発色感度(2)非画像部及び画像部の保存安定性などの特性改良に対する研究が鋭意行なわれている。従来電子供与性無色染料に対する電子受容性化合物としては、ビスフェノールA、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン類等、各種知られているが、いずれも発色濃度、発色感度、非画像部及び画像部の保存安定性(耐光性、耐熱性、耐薬品性、耐可塑性)等において幾つかの欠点を有していた。例えば、ビスフェノールAを感熱記録材料に用いた場合には、暗熱下において画像部の変色や消色が生じる等の問題を有していた。

【0004】

2

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発色性に優れ、しかも画像部の保存安定性に優れた記録材料用電子受容性化合物及びそれを使用した記録材料を提供するものである。

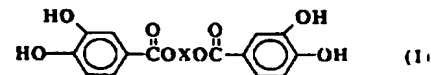
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、電子供与性無色染料と電子受容性化合物の反応を使用した記録材料において、該電子受容性化合物として下記一般式(1)で表される3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を使用することを特徴とする記録材料により解決された。

一般式(1)

【0006】

【化3】



【0007】式中Xは、炭素数1～20のアルキレン基または炭素数8～20のアラルキレン基を表す。Xの好ましい例としては、炭素原子数2～12のアルキレン基、炭素数8～12のアラルキレン基等があげられる。Xのさらに好ましい例としては、炭素原子数4～8のアルキレン基、炭素数8のアラルキレン基等があげられる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0009】ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メタン、1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)エタン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)プロパン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン、1,5-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,6-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘキサン、1,7-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ヘプタン、1,8-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)オクタン、1,9-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ノナン、1,10-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)デカン、1,11-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ウンデカン、1,12-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ドデカン、1,15-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタデカン、1,2-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)プロパン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)-2,2-ジメチルプロパン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ペンタン、1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)シクロヘキサン、1,3-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)シクロヘキサン、

3

1, 2-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) シクロヘキサン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 3-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 2-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサン, 1, 3-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサン, 1, 2-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサン

【0010】一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例を以下に示す。

【0011】1, 2-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) エタン, 1, 3-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) プロパン, 1, 4-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ブタン, 1, 5-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ペンタン, 1, 6-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ヘキサン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 3-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 2-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサン

【0012】一般式 (I) で表される化合物のさらに好ましい具体例を以下に示す。

【0013】1, 4-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ブタン, 1, 5-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ペンタン, 1, 6-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ヘキサン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼン, 1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサン

【0014】本発明に係わる一般式 (I) で表される 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は, 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸とジハライド化合物又はジスルホネート化合物を脱酸剤存在下に反応させること、又は 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸又はその低級エステルとジオール化合物とを触媒存在下に反応させることにより容易に得られる。

【0015】本発明に使用する電子供与性無色染料としては従来より公知のトリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物など各種の化合物が知られてい

4

る。フタリド類の具体例は米国再発行特許明細書第23024号、米国特許明細書第3491111号、同第3491112号、同第3491116号及び同第3509174号、フルオラン類の具体例は米国特許明細書第3624107号、同第3627787号、同第3641011号、同第3462828号、同第3681390号、同第3920510号、同第3959571号、スピロピラン類の具体例は米国特許明細書第3971808号、ピリジン系及びピラジン系化合物類は米国特許明細書第3775424号、同第3853869号、同第4264318号、フルオレン系化合物の具体例は特開昭59-199757号、特開昭63-41183号等に記載されている。

【0016】本発明に係わる 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、従来より公知のフェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の化合物と併用できる。これらの例は特公昭40-9309号、同45-14039号、特開昭562-140483号、同48-51510号、同57-210886号、同58-87089号、同59-11286号、同60-76795号、同61-95988号等に記載されている。他の電子受容性化合物を併用する場合は、本発明に係わる 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体を50重量%以上使用することが好ましい。

【0017】本発明の記録材料を感熱紙に用いる場合には、特公昭59-53193号、特開昭59-197463号、特開昭62-114989号明細書に記載されている様な形態を取る。具体的には、電子供与性無色染料および電子受容性化合物は分散媒中で10 $\mu$ 以下、このましくは3 $\mu$ 以下の粒径まで粉砕分散して用いる。分散媒としては、一般に0.5ないし10%程度の濃度の水溶高分子水溶液が用いられる。その例としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変成ポリアミド、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変成ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。またこれらのバインダーに耐水性を付与する目的で、耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョンを加えることも出来る。

【0018】本発明に係わる 3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体は、支持体上に、ジアゾ化合物、カップリング成分及び有機塩基を含有する記録層と、電子供与性無色染料および電子受容性化合物を含有する記録層を設けた感光感熱記録材料において、該電子受容性化

合物として用いることができる。これらの感光感熱記録材料は特開平4-135787号、同4-144784号、同4-144785号、同4-194842号、同4-247447号、同4-247448号、同4-340540号、同4-340541号、同5-34860号等に記載されている。

【0019】分散はボールミル、サンドミル、横型サンドミル、アトライタ、コロイダルミル等を用いて行われる。

【0020】使用される電子供与性無色染料と3, 4-ジヒドロキシ安息香酸誘導体の比は、重量比で1:10から1:1のあいだが好ましく、更には1:5から2:3のあいだが特に好ましい。

【0021】熱応答性を改良するために熱可融性物質を感熱発色層に含有させることができる。熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル及び又は脂肪族アミド又はウレイドなどが其の代表である。これらの例は特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号などに記載されている。

【0022】これらは単独で分散するか、あるいは電子供与性無色染料又は3, 4-ジヒドロキシ安息香酸誘導体と同時に微分散して用いられる。これらの使用量は、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体に対して20%以上300%以下の重量比で添加され、特に40%以上150%以下が好ましい。

【0023】この様にして得られた塗液には、更に種々の要求を満たすために、必要に応じて添加剤が加えられる。添加剤の例としては記録時の記録ヘッドのよごれを防止するために、無機顔料、ポリウレアフイラー等の吸油性物質、ヘッドに対する離型性を高めるために脂肪酸、金属石鹸などが添加される。従って一般には電子供与性無色染料、電子供与性化合物のほかに、熱可融性物質、顔料、ワックス、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤などの添加剤混合されて感熱塗液が形成される。得られた感熱塗液は、上質紙、下塗り層を有する上質紙、合成紙、プラスチックフィルム等に塗布される。この際JIS-8119で規定される平滑度が500秒以上特に800秒以上の支持体を用いるのがドット再現性の点から特に好ましい。

【0024】更に必要に応じて感熱記録の表面に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。また支持体のカールバランスを補正するため或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、裏面に保護層と類似した塗液を塗布してもよい。裏面に接着剤を塗布し、更に剥離紙を組み合わせるラベルの形態にしてもよい。

【0025】本発明に係わる電子供与性無色染料の塗布量は、任意だが、支持体上に0.1~2.0g/m<sup>2</sup>、

特に0.2~1.5g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0026】支持体上に下塗り層を設ける場合には、顔料を主成分とする下塗り層が好ましい。顔料としては、一般の有機或いは無機の顔料がすべて使用できるが、とくに、JIS-K5101で規定する吸油度が40cc/100g以上であるものが好ましく、具体的には炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、タルク、ロウ石、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末、ポリエチレン樹脂粉末等が挙げられる。これらの顔料を支持体に塗布する場合、顔料量として2g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは、4g/m<sup>2</sup>以上である。

【0027】下塗り層に使用するバインダーとしては、水溶性高分子及び水溶性バインダーがあげられ、バインダーは一種若しくは二種以上混合して使用してもよい。

【0028】水溶性高分子としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシチルセルロース、デンプン類、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、エチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等が挙げられる。

【0029】水溶性バインダーとしては、合成ゴムラテックスあるいは合成樹脂エマルジョンが一般的であり、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョンなどが挙げられる。

【0030】バインダーの使用量は顔料にたいし、3~100重量%好ましくは5~50重量%である。下塗り層にはワックス、消色防止剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0031】感熱記録層中に添加する添加剤として用いられる顔料は、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等があげられる。

【0032】金属石鹸としては、高級脂肪酸多価金属塩、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0033】また本発明においては、ファクシミリに対するヘッドマッチング性の点から融点40~120℃のワックスを併用しても差し支えない。ワックスとしては、融点40~120℃のもので、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャンデリアワックス、モン

タンワックス、脂肪酸アミド系ワックスが好ましく、とくに、融点が50～100℃のパラフィンワックス、モンタンワックス、メチロールステアロアミドが好ましい。ワックスの使用量は、電子供与性無色染料の5～200重量%、好ましくは、20～150重量%である。

【0034】光に対する安定性を改良するため紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾリルフェノール誘導体など具体的には $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -フェニル桂皮酸ブチル、 $o$ -ベンゾトリアゾールフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール- $p$ -クロロフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2, 4-ジ- $t$ -ブチルフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾリル-2, 4-ジ- $t$ -オクチルフェノール等がある。ヒンダートフェノール化合物としては、少なくとも2位または6位のうち1ヶ以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0035】耐水化剤としては、 $N$ -メチロール尿素、 $N$ -メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理等が挙げられる。

【0036】保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子およびスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマーが用いられる。

【0037】また保護層中に感熱ヘッドとのマッチング性を向上させる目的で、顔料、金属石鹸、ワックス、耐水化剤等を添加してもよい。保護層を感熱発色層上に塗布する際に、均一な保護層を得るために界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としてはスルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤が用いられる。具体的にはジ- $(n$ -ヘキシル)スルホコハク酸、ジ- $(2$ -エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩、またはアンモニウム塩等が好ましいが、アニオン系の界面活性剤なら効果が認められる。また保護層中に、光に対する安定性を改良するため紫外線吸収剤を添加し

てもよい。

【0038】

【実施例】以下に発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例においてとくに指定のないかぎり重量%をあらわす。

実施例1

1, 4-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ブタンの合成

〔(1) 式において $X=-(CH_2)_4-$ のもの〕

【0039】〔合成例1〕ナトリウムメトキシド3.25g (60ミリモル) のジメチルアセトアミド100ml 溶液に、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸10.0g (65ミリモル)、1, 4-ジプロモブタン5.83g (27ミリモル) を加え、60℃で3時間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ塩酸性とした後、酢酸エチルで抽出した。有機相を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1, 4-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ブタン2.84g (収率29%) を得た。(融点240～5℃)

【0040】〔合成例2〕触媒量の $p$ -トルエンスルホン酸のトルエン溶液に3, 4-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステル10.92 (65ミリモル)、1, 4-ジヒドロキシブタン2.43g (27ミリモル) を加え、還流下6時間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ酢酸エチルで抽出した。有機相を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去した後、残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製し、1, 4-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ブタン2.93g (収率30%) を得た。

【0041】実施例2

1, 5-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) ペンタンの合成実施例1の合成例2において1, 4-ジヒドロキシブタンの代わりに、1, 5-ジヒドロキシペンタンを使用した以外は、同様にして目的物を得た。(融点145～55℃)

【0042】実施例3

1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] ベンゼンの合成  
実施例1の合成例1において1, 4-ジプロモブタンの代わりに、 $p$ -キシリレンジプロマイドを使用した以外は、同様にして目的物を得た。(融点220～3℃)

【0043】実施例4

1, 4-ビス [(3, 4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ) メチル] シクロヘキサンの合成  
実施例1の合成例2において1, 4-ジヒドロキシブタンの代わりに、1, 4-シクロヘキサジメタノールを使用した以外は、同様にして目的物を得た。(融点16

5~170℃)

#### 【0044】実施例5

##### 記録材料の作成

〔電子供与性染料前駆体カプセル液の調製〕3-(2-メチル-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド(電子供与性染料前駆体)3.0部を酢酸エチル20部に溶解し、さらに高沸点溶剤であるアルキルナフタレン20部を添加して均一に混合した。得られた混合液に、カプセル壁材として、キシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパンの3/1付加物(75重量%酢酸エチル溶液)(タケネートD-110N(武田薬品工業株式会社製))20部を添加し、均一に攪拌した。別途、ポリビニルアルコール(重合度1700、酸化度88%)の6%水溶液54部を用意し、前記の電子供与性染料前駆体を添加した後、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水68部を加えて均一化した後、攪拌しながら50℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行なわせて目的のカプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は1.6μmであった。

【0045】〔電子受容性化合物分散液の調製〕実施例1の1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタン(電子受容性化合物)30部をポリビニルアルコール4%水溶液150部中に加えた後、ボールミルにて24時間分散して分散液を作製した。得られた分散液中の電子受容性化合物の平均粒径は1.2μmであった。

〔塗布液の調製〕上記電子供与性染料前駆体カプセル液、電子受容性化合物分散液を電子供与性染料前駆体/電子受容性化合物のモル比が1/15となるように混合して、目的の塗布液を調製した。

〔塗布〕厚み75μmのポリエチレンテレフタレート支持体上に、メイヤーバーで、感熱記録層液を塗布・乾燥して目的の感熱記録材料を得た。電子供与性染料前駆体の塗布量は0.3g/m<sup>2</sup>であった。

【0046】〔熱記録〕京セラ株式会社製サーマルヘッド(KST型)を用いて、単位面積当たりの記録エネルギーが35mJ/mm<sup>2</sup>となるように、サーマルヘッドに対する印加電力及びパルス幅を決め、該感熱記録材料を印字した。

〔発色部の耐熱性評価〕印字した記録材料をマクベスRD-918により発色濃度を測定した後、80℃オープンに3日間保管し、保管後の印字部をマクベスRD-918を用いて再び測定した。測定後、下式に示す発色濃度残存率を測定したところ、値は82%であった。

発色濃度残存率(%)=(80℃オープンに3日間保管後の濃度)/(保管前の濃度)×100

(値が大きい程、耐熱性が良好であることを示す。)

#### 【0047】実施例6

実施例5の電子受容性化合物である1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンを、1,4-ビス〔(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)メチル〕ベンゼンに代えた他は、実施例5と同様にして発色部の耐熱性評価を行ったところ、発色濃度残存率は92%であった。

【0048】〔比較例1〕実施例5の電子受容性化合物である1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンをビスフェノールAに代えた他は、実施例5と同様にして発色部の耐熱性評価を行なったところ、発色濃度残存率は61%であった。

【0049】〔比較例2〕実施例5の電子受容性化合物である1,4-ビス(3,4-ジヒドロキシフェニルカルボキシ)ブタンを4-ヒドロキシフェニル-4'-イソプロポキシフェニルスルホンに代えた他は、実施例5と同様にして発色部の耐熱性評価を行なったところ、発色濃度残存率は54%であった。

#### 【0050】

〔発明の効果〕本発明により、電子受容性化合物として有用な3,4-ジヒドロキシ安息香酸エステル誘導体及びこれを用いた耐熱性の良好な記録材料が提供される。